

(54) FIBROUS THERMALLY DECOMPOSED CARBON AND PRODUCTION THEREOF

- (11) 1-213412 (A) (43) 28.8.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-36238 (22) 18.2.1988
 (71) TOKAI CARBON CO LTD (72) TORU KIDA
 (51) Int. Cl.⁴ D01F9/12, C01B31/04

PURPOSE: To obtain fibrous thermally decomposed carbon having specific properties, by thermally decomposing a mixed raw material gas of a carrier gas of hydrogen gas diluted with an inert gas and a hydrocarbon on a graphite substrate in the presence of SiS_2 or H_2S at a specific temperature.

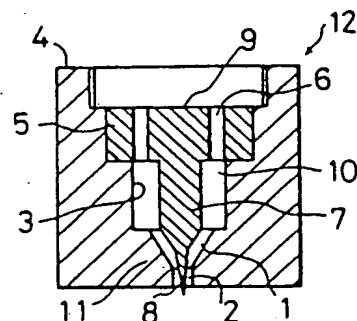
CONSTITUTION: A raw material gas of a carrier gas of hydrogen gas diluted with an inert gas such as argon or nitrogen and a hydrocarbon such as propylene or methane is brought into contact with the surface of clean graphite substrate in the presence of SiS_2 or H_2S at $1,100\sim 1,500^\circ\text{C}$ and thermally decomposed to give the aimed carbon which is scaly microfibers and has $\geq 20\text{m}^2/\text{g}$ specific surface area and $3.35\sim 3.50\text{\AA}$ lattice spacing d002 of graphite crystal. The gas concentration is preferably set in the ratio of 60~80vol.% hydrogen gas, 10~25vol.% inert gas, 1~30vol.% hydrocarbon, 1~10vol.% SiS_2 and 1~10vol.% H_2S .

(54) SPINNERET FOR PRODUCING CARBON YARN

- (11) 1-213413 (A) (43) 28.8.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-36255 (22) 18.2.1988
 (71) TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K. (72) SUSUMU SHIMIZU(1)
 (51) Int. Cl.⁴ D01F9/14, D01D4/02

PURPOSE: To obtain pitch yarn having a section of stable concentric arrangement, by making pitch flow along a conic lower outer periphery of a pitch guide needle and drawing the pitch from the tip of an acute pipe to process the tip into yarn.

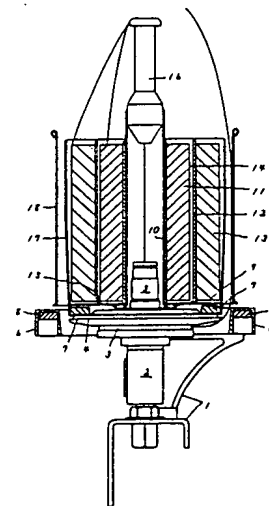
CONSTITUTION: A spinning hole 3 having a pitch feed hole 1 and a pitch delivery hole 2 is engaged with a pitch guide needle 9, plural pitch inlet holes 6 are set at top of the pitch guide needle 9 and the bottom 8 of the pitch guide needle 9 is downward projected through a pitch delivery hole from a delivery face 11. A middle high part 7 of the pitch guide needle 9 is concentrically laid so as to make an annular passageway 10 at the lower part of the pitch feed hole and the upper part of the pitch delivery hole.

**(54) YARN DOUBLING AND YARN TWISTING**

- (11) 1-213415 (A) (43) 28.8.1989 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-37212 (22) 19.2.1988
 (71) MURATA MACH LTD (72) SHIGEKI MORI(1)
 (51) Int. Cl.⁴ D01H7/02, D01H7/86

PURPOSE: To double and to twist yarn under uniform tension, by concentrically setting a package of large diameter at the outside of a package of small diameter in a static state and introducing yarns drawn out from both the packages to a yarn guide part above the packages at the axial center of spindle shaft.

CONSTITUTION: Yarns drawn out from packages 11 and 13 concentrically set on the center of the same central axis are introduced to a common yarn guide member 16 laid above the packages. The two yarns to be doubled in the packages are drawn out without being mutually interfered and no variability will occur in winding tension.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-213412

⑬ Int. Cl.⁴

D 01 F 9/12
C 01 B 31/04

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

A-6791-4L
8218-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全4頁)

⑮ 発明の名称 繊維状熱分解炭素とその製造方法

⑯ 特 願 昭63-36238

⑰ 出 願 昭63(1988)2月18日

⑱ 発 明 者 喜 田 徹 静岡県御殿場市川島田929-18

⑲ 出 願 人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山1丁目2番3号

⑳ 代 理 人 弁理士 高畑 正也

明 細 書

1. 発明の名称

繊維状熱分解炭素とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 鱗片状の黒鉛が絡み合った屈曲状の繊維形態を備える微小繊維であって、比表面積 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、黒鉛結晶の4002面間隔が $3.35\sim 3.50\text{ \AA}$ の特性を有する繊維状熱分解炭素。

2. H₂ガスを不活性ガスで希釈したキャリアガスと炭化水素の混合原料ガスを、S i S₂、およびH₂Sの存在下で $1100\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度により黒鉛基板上で熱分解することを特徴とする繊維状熱分解炭素の製造方法。

3. H₂ガス60～80容量%、Arガス10～25容量%、炭化水素1～30容量%、S i S₂ 1～10容量%、H₂S 1～10容量%の比率にガス濃度を設定する請求項2記載の繊維状熱分解炭素の製造方法。

4. S i S₂をS iとH₂Sの反応で生成させる請求項2記載の繊維状熱分解炭素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、気相法により得られる特殊性状の繊維状熱分解炭素とその製造方法に関する。

(従来の技術)

炭化水素を気相熱分解して炭素繊維を得る試みについては従来から多様な提案がなされているが、このうちシーディング剤となる金属系触媒を介在させた基板上に繊維状炭素を析出させる手段が典型的な方法として知られている。例えば、周期律表VII族及びVa族の元素又は化合物の微粒子を基材上に存在させ、炭化水素とキャリアガスの混合原料ガスを高温下で接触させて基板面に炭素繊維を析出成長させる方法(特開昭52-103528号、同61-146816号)、触媒としてケイ素を含有する物質を少なくとも表面上に分布させた基材に対して、活性化剤としてイオウを含有する物質の存在下 $1200\sim 1400^\circ\text{C}$ の反応温度で還元性または不活性のキャリアガスと炭化水素との原料混合物を接触させて基板上に炭素質ウイスカを析出させる方法(特開昭62-162699号)などが該当する。

これらの方法で生成する気相炭素繊維は、概ね黒鉛の層面が繊維軸に平行かつ年輪状に配向した円筒型の結晶構造を備えるものである。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、上記従来の気相炭素繊維とは構造形態の異なる繊維状熱分解炭素とその製造方法を提供することである。

〔課題を解消するための手段〕

すなわち、本発明による繊維状熱分解炭素は、鱗片状の黒鉛が絡み合った屈曲状の繊維形態を備える微小繊維であって、比表面積 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上、黒鉛結晶の002面間隔が $3.35\sim 3.50\text{\AA}$ の特性を有するものである。

繊維形態としては、結晶性のよい鱗片状の黒鉛が複雑に絡み合って連結しており、巨視的に極めて屈曲度合の多い繊維を形成している。第1図および第2図は該繊維状熱分解炭素の結晶構造を示した電子顕微鏡写真で、第1図は1200倍に拡大したもの、第2図はその一部を46000倍に拡大したものである。

をSiCの生成反応に先行させるためである。また、SiS₂の生成度合も重要であり、この濃度が0.1容量%を下回ると本発明の生成物とは異なる羽毛状炭素繊維やサーマルブラックが生成する。全体のガス濃度としては、H₂ガス60~80容量%、Arガス10~25容量%、炭化水素1~30容量%、SiS₂1~10容量%、H₂Si1~10容量%の比率に設定することが望ましい。

このガス雰囲気系をたとえば電気炉などの加熱域に設けた反応室内に導入形成し、ここに配置した清浄な黒鉛基板面に接触させる。この状態で炭化水素は急速に熱分解反応を起し、SiS₂およびH₂Sの触媒作用を受けて特殊性状の繊維状熱分解炭素として黒鉛基板面上に析出する。

〔作用〕

上記の条件を与えると、炭化水素は低いH₂分圧の作用によりSiCや炭素ウイスキーの生成に先行して不均一核生成領域において雰囲気空間中に鱗片状の炭素質物が直接生成し、ついでSiS₂およびH₂Sの触媒作用により繊維状を呈した特

性状的には、直径約0.1~5 μm 、長さ50~300 μm 程度の微小繊維で、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上の高比表面積とd002面間隔 $3.35\sim 3.50\text{\AA}$ の良結晶黒鉛構造を呈する点に特長づけられる。

上記の繊維状熱分解炭素は、H₂ガスを不活性ガスで希釈したキャリアガスと炭化水素の混合原料ガスをSiS₂およびH₂Sの存在下で1100~1500°Cの温度により黒鉛基板上で熱分解することにより製造することができる。

原料となる炭化水素には、メタン、プロピレン、プロパン、トルエン等が用いられ、H₂ガスをAr、N₂などの不活性ガスで希釈したキャリアガスと同伴した混合原料ガスとして加熱域に流入する。この際、加熱域にはSiS₂およびH₂Sのガス雰囲気存在させておく。SiS₂およびH₂Sの存在化は、加熱域にH₂Sガスを導入しその一部を加熱域内に置いたSi粉と反応させてSiS₂を生成させることによっておこなわれる。

H₂ガスを不活性ガスで希釈する理由は、雰囲気中のH₂分圧を低くして炭化水素の熱分解速度

有のアグリゲート形態として黒鉛基板面上に析出する。この場合、触媒物質は雰囲気として介在させることが重要であり、黒鉛基板面に付着させた膜様では収率よく本発明の繊維状熱分解炭素を生成させることが困難となる。

〔実施例〕

第3図に示すように、周囲を電熱ヒーター(1)および断熱壁(2)で囲った内径80mmのムライト製反応管(3)の上流側端部に炭化水素とキャリアガスの混合原料ガスを供給するための導入管(4)とH₂Sガスの導入管(5)を備え、下流側端部に流出管(6)に連結するバックフィルター(7)を設けた熱分解反応装置を設置した。

反応管(3)の内部には、導入管(5)の先端部分にSi粉を入れたボート(8)を置き、その下流域に位置する均熱部に清浄な黒鉛基板(9)を平行多段に定置するとともに温度測定用の熱電対(10)を挿着した。

このような装置を用い、炭化水素にプロピレン、キャリアガスにArで希釈したH₂を使用して表

I に示す比率のガス濃度で1300° C に保持された反応管に導入した。Si S₂ の発生は導入した H₂ S と反応管内に置いた Si 粉との化学反応によりおこない、発生 Si S₂ のガス濃度は反応前後の Si 粉の重量変化から算出した。

表 I

適用例	No.	導入ガスの濃度 (容積%)					生成 SiS ₂ 濃度 (容積%)
		C ₂ H ₄	H ₂	Ar	H ₂ S		
実施例	1	2	75	22	1	1.7	
	2	10	70	15	5	5.2	
比較例	3	10	85	0	5	4.9	
	4	10	0	85	5	5.3	
	5	10	70	20	0	—	
	6	10	85	0	5	—	

表示 I のうち、No. 1, 2 は本発明の製造条件を適用した実施例である。また、No. 3 ~ 6 は比較例で、No. 3 はキャリアガスに H₂ のみを用いた例、No. 4 はキャリアガスに Ar のみを用いた例、No. 5 は反応管内に Si 粉を置かなかった例、No. 6 は反応管内に Si 粉を置かずに黒鉛基板の表面に Si 粉を微量付着させた例である。

比較例による場合には SiC ウィスカー、サーマルブラック、羽毛状炭素繊維などが多く生成するのに対し、実施例では本発明の繊維状熱分解炭素が収率よく生成した。生成した繊維状熱分解炭素は、比較的結晶の発達した鱗片状の黒鉛が絡み合った屈曲形を備える特異性状の繊維形態を呈するものであった。第 1 図および第 2 図は、実施例 No. 2 により得られた繊維状熱分解炭素の拡大電顕写真である。

(発明の効果)

本発明によれば、従来の気相炭素繊維とは構造性状の著しく異なる繊維状熱分解炭素を得ることができる。特にこの繊維状熱分解炭素は高い比表面積と発達した黒鉛結晶構造を有するから、層間化合物あるいは繊維状活性炭などの基材として有用性が期待できる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図及び第 2 図は本発明に係る繊維状熱分解炭素の結晶構造を示した電子顕微鏡写真で、第 1 図は 1200 倍に拡大したもの、第 2 図はその一部を

上記の条件により 1 時間に亘って熱分解反応を実施した。得られた繊維状熱分解炭素の性状と生成状況を表 II に示した。

表 II

適用例	No.	繊維状熱分解炭素の性状					生成状況
		直径 (μm)	長さ (μm)	N SA (μm ² /g)	平均間隔 (Å)	収率 (%)	
実施例	1	0.1 ~ 2	100 以上	25	3.45	18	基板とバックフィルターに生成
	2	—	—	67	3.43	34	—
比較例	3	0.1 ~ 0.5	—	21	3.42	5	基板の一部に SiC ウィスカーが副生
	4	0.1 ~ 1	2 ~ 100	78	3.47	15	バックフィルターにサーマルブラックが付着
	5	—	—	—	—	0	サーマルブラックが多量生成
	6	—	—	—	—	0	羽毛状炭素繊維とサーマルブラックが生成

(表注) * BET 法による窒素吸着比表面積

46000 倍に拡大したものである。第 3 図は、本発明の製造方法に適用する熱分解反応装置を例示した略断面図である。

(3) …ムライト製反応管

(4), (5) …導入管

(7) …バックフィルター

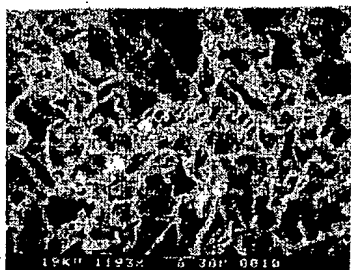
(8) …Si 粉を入れたポート

(9) …黒鉛基板

特許出願人 東海カーボン株式会社

代理人 弁理士 高 畑 正 也

第 1 図



第 2 図



第 3 図

